

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-513206

(43) 公表日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 C 1/40

C 0 9 C 1/40

A 6 1 K 7/02

A 6 1 K 7/02

P

C 0 8 K 9/00

C 0 8 K 9/00

C 0 9 D 5/38

C 0 9 D 5/38

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-521973
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996)1月16日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)7月10日
 (86) 国際出願番号 PCT/DE96/00085
 (87) 国際公開番号 WO96/22336
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)7月25日
 (31) 優先権主張番号 19501307.7
 (32) 優先日 1995年1月18日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, CN, JP, K R, MX, US

(71) 出願人 エッカルト-ヴェルケ シュタンダルト
 ブロンツェブルファー-ヴェルケ カール
 エッカルト ゲゼルシャフト ミット
 ベシュレンクテル ハフツング ウント
 コムパニー
 ドイツ連邦共和国 デーエー-90763 フ
 ユールト カイザーシュトラッセ 30
 (72) 発明者 ライサー、ヴォルフガング
 ドイツ連邦共和国 デーエー-91220 シ
 ュナイトタッハ ハーネンヴェーク 10
 (74) 代理人 弁理士 山田 恒光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色アルミニウム顔料、その製造方法及びその使用

(57) 【要約】

本発明は、金属酸化物層が着色顔料を含むことを特徴とする、金属酸化物層で被覆されたフレーク状アルミニウム基質からなる着色アルミニウム顔料、その製造方法、及びその特殊効果顔料としての使用に関する。

【特許請求の範囲】

1. 金属酸化物層がアルミニウム基質に対して15～40重量%の着色顔料を含むことを特徴とする、金属酸化物層で被覆されたフレーク状アルミニウム基質からなる着色アルミニウム顔料。
2. 金属酸化物の量がアルミニウム基質に対して3～95重量%であることを特徴とする、請求項1による着色アルミニウム顔料。
3. 金属酸化物層の着色顔料の割合がアルミニウム基質に対して少なくとも20重量%であることを特徴とする、請求項1による着色アルミニウム顔料。
4. 着色顔料が有機着色顔料であることを特徴とする、請求項2又は3による着色アルミニウム顔料。
5.
 - a) 1つ又はそれ以上のタイプの着色顔料を従来の仕方で粉碎し、
 - b) 粉碎された材料をアルミニウム顔料及び1つ又はそれ以上の有機溶媒と混合し、
 - c) 1つ又はそれ以上の金属酸エステルを加え、
 - d) 金属酸エステルを完全に加水分解するのに化学量論的に必要な量の1～5倍の水を加え、
 - e) 反応終了後に、従来の仕方で揮発成分を混合物から除去し、
 - f) 得られた顔料を乾燥する

ことにより得ることができる、請求項1乃至4のいずれかによる着色アルミニウム顔料。

6. アルミニウム顔料は段階b)が行われる前に脱脂処理を受けないという手順で得ることができる、請求項5による着色アルミニウム顔料。

7. 段階a)の着色顔料粉碎作業において金属酸エステルの全量の一部を加え、それから段階b)～f)を行い、相応して少ない金属酸エステルを段階c)で加えることにより得ることができる請求項5又は6による着色アルミニウム顔料。

8. 段階a)において添加剤を加えて顔料拡散を良くするという手順により得

ることができる、請求項5乃至7のいずれかによる着色アルミニウム顔料。

9. 15～40 gの着色顔料と全部で0.1～0.8モルの金属酸エステルを段階b)のアルミニウム基質100 gに対して用いることにより得ることができる、請求項5乃至8のうちの1つまたは複数によるアルミニウム顔料。

10. 金属酸エステルが、チタン、ジルコニウム、バナジウム、珪素、アルミニウム及び硼素の、アルキルアルコール、アリルアルコール、カルボン酸塩、カルボキシル残基又はアルキル残基又はアリル残基で置換されたアルキルアルコール又はカルボン酸塩、又は前記金属の混合濃縮金属酸エステルからなる群から選択されることにより得ることのできる、

請求項5乃至9のうちの1つまたは複数によるアルミニウム顔料。

11. 金属酸エステルが、トリイソプロピルアルミネート、テトライソプロピルチタネート、テトライソブチルチタネート、高分子n-ブチルチタネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラエチルオルトシリケート、トリエチルボレート、アルミニウムアセチルアセトネート、チタニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジイソブチルオレイルアセトアトチルアルミネート、ジイソプロピルオレイルアセトアセチルアセトネート又は混合したAl-Si金属酸エステルからなる群から選択されることにより得ることのできる、請求項5乃至10のうちの1つまたは複数によるアルミニウム顔料。

12. 段階d)で得られた反応混合物を、40℃から溶媒の沸点までの温度に加熱し、そして/又は塩基性触媒を加え、そして段階e)及びf)を行うことで得ることのできる、請求項5乃至11のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料。

13. 乾燥を段階f)において200℃以下で行うことにより得ることのできる、請求項5乃至12のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料。

14. 乾燥を段階g)において100℃以下の真空中で行う、請求項5乃至13のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料。

15. 塗料又はラッカー、被覆、印刷インク、プラスチック材料及び

化粧品における特殊効果顔料としての、請求項1乃至14のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料の使用。

【発明の詳細な説明】

着色アルミニウム顔料、その製造方法及びその使用

本発明は、着色アルミニウム顔料、その製造方法及びその使用に関する。

アルミニウム顔料は特殊効果顔料として被覆に広く使われている。特殊効果顔料という用語は、主に平らな形状の配向した金属性粒子又は高反射性粒子で有向反射を有する顔料（ドイツ規格D I N 5 5 9 4 4）を指すのに使う。それらは常に板状又はフレーク状で、染色顔料に比べ非常に大きな粒径を有する。それらの光沢学的特性は反射と干渉によって決まる。透明度、吸収、厚み、単層又は多層構造物に応じて、特殊効果顔料は、金属的光沢、真珠光沢、干渉又は干渉反射を呈する。使用の主たる領域は化粧品や自動車部門であり、加えては、プラスチック材料、塗料、レザー被覆の着色、印刷産業やセラミック産業である。（技術的背景を総合的に示したものについては、W. Ostertag, Nachr. Chem. Techn. Lab. 1994, 第9巻, 849頁参照）。

最も頻繁に使われる特殊効果顔料はアルミニウムフレーク及び被覆された雲母フレークであり、アルミニウム顔料は典型的な金属光沢を呈し、被覆された雲母フレークは典型的な真珠光沢を呈する。

近年、着色特殊効果顔料の必要性が大いに増加している。従って、例えば、酸化物被覆した銅や真鍮フレーク、白雲母、金雲母等の遷移金属酸化物又はガラスで被覆した基質、グアニン単結晶（フィッシュ・シルバー）、B i O C l 単結晶、フレーク状ヘマタイト(haematite)単結晶、フレーク状フタロシアニン、又はファブリー・ペロー構造を持つ破碎された薄い多層フィルムが特殊効果顔料として使われる。

着色効果を達成するために、特にアルミニウム顔料が透明な染色顔料と混合されることもある。しかし、その方法では、その仕方では干渉効果が

達成できず、顔料が真珠光沢を持てないので、着色の選択肢が限られている。しかし、真珠光沢を有する干渉顔料は、大抵は被覆された雲母フレークをベースとしており、透明であるためアルミニウム顔料よりも被覆能力が弱い。従って、アルミニウム顔料を着色することによりアルミニウムフレークの良い被覆能力と

干渉顔料の着色選択肢とを持つ顔料を製造しようとする試みがなされてきた。

アメリカ特許第4, 328, 042号及びヨーロッパ特許出願公開第0, 033, 457号は、不活性ガスによる流動化で生じるアルミニウムフレークの流動床で五カルボニル鉄を酸素で酸化する、酸化鉄蒸着による金色アルミニウム顔料の製造を記述している。その手順の欠点は、非常に高額の科学技術的経費がかかることである。

アメリカ特許第5, 037, 475号は、金属表面に着色顔料を定着させることにより着色するアルミニウム顔料の製造を記述している。着色顔料は、カルボキシル基を含んだポリマーで定着される。付着を良くするため保護層を重合で加えることができる。しかし、そのようにして製造された顔料は低度の色強度しか有しない。

国際特許出願公開第91/04293号(PCT/US90/05236)は、ポリマーで被覆された着色顔料を静電力により水性溶媒から金属表面に定着させることによるアルミニウム顔料の着色を記述している。その場合、被覆結果は、アルミニウム顔料のタイプ、着色顔料へのポリマー被覆の性質、溶媒組成及びpH値により複雑に左右される。

ヨーロッパ特許出願公開第0, 328, 906号は、有機媒体中に懸濁した金属フレークの存在下、pH4～8で、テトライソプロポキシチタニウム等の有機チタン酸塩エステル化合物の加水分解により製造される、二酸化チタンで被覆された金属顔料、特にアルミニウム顔料をも、開示し

ている。その方法では、二酸化チタン層の厚みを変えることにより種々の色調を達成することができる。特定の状態を維持するのは、被覆された顔料の製造に極めて重要である。pH値は4～8の範囲でなければならず、チタン酸塩エステルを加えるのに用いる落下速度は金属表面積1m²当たり毎分 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ モルの範囲でなければならない。従って、その方法は大きな技術的規模で用いることはできない。加えて、適切な層構造が金属酸化物層から水を除去することによってのみ得られるので、着色効果を得るためには被覆された顔料を乾燥作業後に仮焼しなければならない。しかしながら、アルミニウムは低融点

なので、被覆されたアルミニウム顔料に関する仮焼作業は大変な困難なしには行うことができない。

アメリカ特許第4, 978, 349号は、高温アルミニウム粒子の存在下、流動床中で四塩化チタンを低水蒸気濃度で反応させる、二酸化チタンで被覆されたアルミニウム顔料の化学蒸着(chemical vapor deposition; CVD)での製造を記述している。この方法も、高価なテクノロジーという欠点を被る。

アメリカ特許第4, 158, 074号は、水化した酸化アルミニウムと水化した金属酸化物からなるフィルムで被覆することによる、着色アルミニウム顔料の製造を開示している。フィルムは、高温且つpH値8~12で、微細アルミニウムフレーク又は板を、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛又は銅の塩のアルカリ溶液中で処理することにより、即ち、金属塩の電子化学反応により製造される。そのようにして金着色顔料を製造することができ、そしてキレート剤を加えることにより、黒褐色及び灰白色の顔料を製造することもできる。

アメリカ特許第5, 261, 955号は、金属フレーク又は板を、水性

アルカリ酸化ジルコニウムゾル等の無機塩ゾル中に拡散し、ゾルで被覆されたフレーク又は板を、濾過後に、有機溶媒中の硝酸コバルト等の無機化合物溶液中に拡散し、ゾルーゲル層を加熱によりフレーク上に形成する、着色金属顔料製造のためのゾルーゲル法を記述している。多数の各段階がその方法に含まれているから、高い装置出費も必要ということになる。

日本特許出願公開昭和61年第130375号は、アルミニウム粉末を酸溶液中の二クロム酸塩、フッ化ナトリウム及び界面活性剤で処理し、乾燥し、後に脂肪酸誘導体で処理することにより製造される、金色アルミニウム顔料を開示している。金色以外の色調を、この方法を使って達成することはできない。

ドイツ特許公開公報(DE-OS)第41 40 295号は、マイクロメートル以下の範囲の金属酸化物及び／又は染色粒子を含む無機地で被覆されたフレーク又は板状の担体材料、好ましくは雲母、からなる顔料を記述している。基質を被覆する作業は、酸水溶液から金属酸化物及び／又は染色粒子の存在下で、金属塩、好ましくは四塩化チタン、を加水分解することにより行われる。しかし、これらの

条件ではアルミニウム粒子が急速に分解するので、その方法を用いてアルミニウムフレークを着色するのは不可能である。

アメリカ特許第3,067,052号はアルミニウム粉末を KMnO_4 溶液で酸化し、場合によっては還元剤を加えることにより製造される、着色アルミニウム粒子を開示している。これらの顔料の色調は金色であり、用いる各還元剤により緑みを帯びたり、赤みを帯びたりもする。

ドイツ特許第2557796号は、着色顔料としてのカーボン・ブラックを含む金属酸化物層で被覆された着色アルミニウム顔料を開示している。着色顔料の割合は最大で10重量%である。その明細書によれば、着

色顔料が多めであると光沢や色に有害な影響がある。

ドイツ特許第3617430号は、ベース顔料が雲母からなる、被覆された着色顔料を開示している。着色顔料を含む被覆はその書類には挙げられていない。記述された顔料の着色効果は干渉により生じる。

ドイツ特許第4223383号は、金属硫化物層が着色顔料を含まない、金属硫化物で被覆された基質を開示している。

ドイツ特許第4223384号は、着色顔料成分のない、金属酸化物で被覆されたアルミニウム基質を開示している。その公報によれば、最小限の炭素、即ち、潤滑剤と有機不純物が良好な光沢効果を得ることにに関して重要である。従って基質は、酸素を含む雰囲気中で加熱することにより予処理しなければならない。

日本特許出願公開平成1年第110,568号(日本特許アブストラクト,セクションC,第13巻(1989)第331号(C-622))は、薄い酸化物層で被覆され、着色顔料成分がなく、その着色効果が干渉により生じる、アルミニウム基質を開示している。

上に述べた理由により雲母ベースで着色顔料を製造する方法をアルミニウム顔料の製造に用いることはできないが、その高被覆能力や金属光沢は大いに興味深い。しかし、アルミニウム顔料を着色する既知の方法では主に金色域のわずかの色調しか提供できず、しかも大概は装置面で非常に費用が掛かる。従って、種々の色調に着色されたアルミニウム顔料や、そのような着色アルミニウム顔料を製

造するための、装置面で単純な方法が依然として望まれていた。

本発明の目的は斯かる顔料及びその製造方法を提供することにある。

その目的は、着色顔料を含んだ金属酸化物層で被覆されたフレーク又は薄板状のアルミニウム基質からなるアルミニウム顔料を提供することによ

り達成される。本発明による顔料は、金属酸化物層を水溶液からの金属塩の沈澱によってではなく、1段階で実行されるゾルーゲル法により有機溶媒中、着色顔料の存在下で金属酸エステルの加水分解を制御することによってフレーク状アルミニウム基質から製造される。本発明によるアルミニウム顔料は、青、赤、紫、金色等非常に広範囲な種々の色調を呈し、金属光沢を呈する。

本発明による顔料において、着色顔料の量は15～40重量%、好ましくは少なくとも20重量%であり、金属酸化物の量は、好ましくは3～95重量%である（いずれの場合も、アルミニウム基質に対し）。

本発明の実施例は、次のような手順で得ることのできる着色アルミニウム顔料に関する。

- a) 1つ又はそれ以上のタイプの着色顔料を通常の仕方で粉砕し、
- b) 粉砕された材料をアルミニウム顔料及び1つ又はそれ以上の有機溶媒と混合し、
- c) 1つ又はそれ以上の金属酸エステルを加え、
- d) 金属酸エステルを完全に加水分解するのに化学量論的に必要な量の1～5倍の水を加え、
- e) 反応終了後に、通常の仕方で揮発成分を混合物から除去し、
- f) 得られた顔料を乾燥する。

好適実施例では、アルミニウム顔料は段階b)が行われる前に脱脂処理を受けない。

更なる好適実施例では、粉砕作業の段階a)で既に着色顔料に金属酸エステルの一部を加え、段階c)の金属酸エステルの量を相応して減らす。

更なる実施例では、顔料の分散を良くする通常の添加剤を添加することが段階a)に含まれる。

顔料自体の他に、本発明は、上記段階 a) ~ f) を含む、その製造方法にも関する。

本発明による方法の更なる実施例では、段階 d) で得られた反応混合物を、40℃と段階 b) で加えられた溶媒の沸点との間の温度に加熱し、そして／又は塩基性触媒を加える。

段階 f) での乾燥作業は、好ましくは200℃以下、更に好ましくは150℃以下、最も好ましくは100℃以下での真空中で、例えば90℃で真空乾燥キャビネット内で行う。

使用できる着色顔料は従来の有機及び無機着色顔料である。好ましくは、高度の透明度と色堅牢性を持つ着色顔料が用いられる。当業者は自分で文献や(例えば、G. Buxbaum, 工業無機顔料, VCH-Verlag, Weinheim, 1993及びW. Herbst, K. Hunger, 工業有機顔料, VCH-Verlag, Weinheim, 1987)、メーカーの提案に当たることができる。好適な着色顔料は例えばC.I.顔料青15:3, C.I.顔料赤179, C.I.顔料赤101及びC.I.顔料赤202である。本発明によるアルミニウム顔料の各々の所望色調に応じ、単一のタイプの顔料や複数のタイプの顔料を混ぜたものを使うことができる。

着色顔料を粉碎する作業は、例えば酸化ジルコニウム球等のビードミルや粉碎体ミルで通常の仕方で行う。粉碎作業は金属酸エステルの一部中で、又はホワイトスピリット等の従来の溶媒中で行うことができる。粉碎作業でホワイトスピリット等の溶媒と金属酸エステルとを同時に使用することも可能である。Byk-ChemieのAntiterra U 80等の、顔料拡散性を良くする添加剤を加えることもできる。

段階 c) での適宜なアルミニウム顔料は、装飾被覆に用いることのできる従来のアルミニウム顔料全てである。丸いアルミニウムフレーク又は板(いわゆる、一ドル銀貨(silver dollar))を使うのが好ましい。特に好ま

れるのが(Eckartの)Stapa Metalluxの2000タイプシリーズである。散乱成分が少ない、これらの一ドル銀貨は、特に輝く着色効果ができる。

段階 b) の溶媒は有機溶媒、好ましくは水混和性の溶媒である。特に好ましいのはメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタ

ノール、i-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類であり、最も好ましいのはi-プロパノールである。

方法の段階d)の後、反応終了前に、段階b)で使われた溶媒の追加量を再び加えることも可能である。加えられる溶媒の全量は、好ましくは、100gのアルミニウム基質に対して150~300mlである。

適切な金属酸エステルは、チタン、ジルコニウム、珪素、アルミニウム及び硼素の、アルキルアルコール、アリルアルコール、カルボン酸塩、カルボキシル残基又はアルキル残基又はアリル残基で置換されたアルキルアルコール又はカルボン酸塩からなる群から選択される。特に好ましいのは、上記した金属の、アルキルアルコール及びアリルアルコール、特に、メタノレート、エタノレート、n-プロパノレート、i-プロパノレート、n-ブタノレート、i-ブタノレート、t-ブタノレート等のC₁-C₆アルキルアルコールである。これら化合物は一般式M(OR)_yを有し、Mはチタン、ジルコニウム、バナジウム、珪素、アルミニウム又は硼素であり、RはC₁-C₆のアルキル、フェニル、キシリル、トリル又はクレシル基であり、yは3又は4である。このタイプの化合物は、オルト珪酸、硼酸、水酸化アルミニウム、チタン酸又はジルコン酸等の金属酸のエステルとみなすこともできる。好ましくは、アルミニウムトリイソプロピレート(トリイソプロピルアルミネート)、チタニウムテトライソプロピレート(テトライソプロピルチタネート)、高分子n-ブチルチタネート、チタニウムテトライソブチレート(テトライソブチルチタネート)、

ジルコニウムテトライソプロピレート(テトライソプロピルジルコネート)、o-珪酸テトラエチルエステル(テトラエチルオルトシリケート)及びトリエチルボレート(硼酸トリエチルエステル)が使われる。混合アルコールも可能であり、即ち、全ての残基ORが同一ではないのも可能である。加えて、好ましくは、上記した金属の、アセチルアセトナート、アセトアシチルアセトネート(或いはアルキル又はアルケニル残基で置換したそれら)又はアセトアセテートを使うこともできる。混合したアルコール/アセチルアセトネート、アルコール/アセトアセチルアセトネート又はアルコール/アセトアセテート、即ち、両アル

コラート残基及びアセチルアセトネート、アセトアセチルアセトネート又はアセトアセテート残基をも含む金属酸エステルも適切である。金属酸エステルのそのタイプの好適例は、ジルコニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネート又はチタニウムアセチルアセトネート ($\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ 又は $\text{Al}(\text{acac})_3$) 及びジイソブチルオレイルアセトアトチルアルミネート又はジイソプロピルオレイルアセトアセチルアセトネートである。加えて、部分的に濃縮することもできる相異なる金属の金属酸エステルの混合物、例えば (Hulsの) Dynasil[®] (混合した Al-Si 金属酸エステル)、も使用可能である。

表面積約 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) のアルミニウム基質 100 g に対し、 $15 \sim 40 \text{ g}$ 、好ましくは $20 \sim 40 \text{ g}$ 、の着色顔料と $0.1 \sim 0.8$ モル、好ましくは 0.5 モル、の金属酸エステルを使う。 0.8 モル以上の金属酸エステルを使うと、着色アルミニウム顔料の光沢が悪くなり、顔料が望ましくない凝集を起こす傾向がある。 0.1 モル以下の金属酸エステルを使うと、被覆された顔料の水と酸に対する安定性は充分でなく、着色顔料をアルミニウム顔料に充分に付着させるのが不可能である。 15 g 以下の着

色顔料を使うと、得られる結果は不十分な着色効果であり、他方 40 g 以上の着色顔料を使うと、アルミニウム顔料の金属光沢が大きく覆われ過ぎてしまう。

本発明の方法で非常に重要な要件は段階 d) で使う水量であり、それは金属酸エステルを完全に加水分解するのに必要な量の $1 \sim 5$ 倍である。水が多すぎるとアルミニウム顔料が灰色になってしまい得るので、それは避けるべきである。従って $4 \sim 20$ モル、好ましくは $4.5 \sim 10$ モルの水を、オルト珪酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩等の4価の金属酸エステル1モルに対して使う。従って、 $3 \sim 15$ モル、好ましくは $3.1 \sim 8$ モルの水を、硼酸塩又はアルミン酸塩等の4価の金属酸エステル1モルに対して使う。好ましくは、全ての塩が除去された水を使う。

反応は周囲温度から溶媒の沸点までの温度で行う。温度は金属酸エステルの反応性に依存し、要件に応じて調節する。

特に、珪酸エステルを使う場合、塩基性触媒を加えることが好ましく、それは

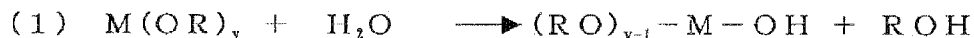
段階 d) で加えることができる。通常の塩基性触媒を用いることが可能である。適切な塩基は、例えば、トリエチルアミン、エチレンジアミン又はトリブチルアミン等のアミン、又は、ジメチルエタノールアミン又はメトキシプロピルアミン等の置換アミンである。加えて、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン又は3,4,5-ジハイドロイミダゾール-1-イル-プロピルトリエトキシシラン等の自動触媒効果を有するアミノシランを加えることも可能である。塩基を更に追加することを、ある程度時間をおいてから、もう一度行うこともできる。

反応終了後、即ち大体0.5～10時間経過後、乾留又は押圧等の通常の仕方で反応混合物から揮発性成分を除去する。次いで、顔料を真空の乾

燥キャビネット内等で乾燥する。

着色アルミニウム顔料を、従来のアルミニウム顔料と同様に更に処理することができる。例えば、多くの用途では、炭化水素、酢酸エチル、メトキシプロパノール又はブチルグリコール等の溶媒を加えることによりノンダスティング・ペースト(non-dusting pastes)を製造するのが有益である。

本発明による着色アルミニウム顔料の製造方法は、金属酸エステルを加水分解してから濃縮し、最後に金属酸化物をゾルーゲル法で形成してアルミニウムフレイク上に厚密な被覆として沈澱させ、その際に同時に着色顔料を金属表面上に定着させることを提供する。加水分解／濃縮手順が高度に複雑な仕方で生じ、その反応連鎖の始めはアルコラート-金属酸エステルの以下の等式により示すことができる。



金属酸化物層の1つの機能は、「接着剤」として金属顔料と着色顔料との強力な接着ボンドを提供することにある。金属酸化物層の更なる機能は、アルミニウム顔料を湿気及び化学薬品から保護することである。従って、本発明による着色アルミニウム顔料は、例えば、従来の溶媒を含む塗料・ラッカーと水性塗料・ラ

ッカーの両方に使うことができる。

本発明による新規の、着色アルミニウム顔料は、可能な色調に関し、特に際だった光沢と広いスペクトルを有する。顔料は安定性が高い。その方法は大きな技術的規模でも簡単に行うことができ、高価な設備を必要としない。本発明の顔料は乾燥作業後において既に優れた光沢、色強度、安定性を呈するので顔料を仮焼する必要はない。

本発明による顔料は、塗料及びラッカー、被覆、プラスチック材料、

印刷インク及び化粧品に特殊効果を提供するのに有利に使うことができる。

以下、本発明を実施例により更に詳細に記述する。

実施例 1

30 g のC.I.顔料青15:3を拡散させ、粉碎体ミル (Red Devil, アメリカ合衆国、ユニオンN.J.社製) において300 g の酸化ジルコニウム球 (0.7 mm径) により85 g の(Wackerの)珪酸テトラエチルエステルで粉碎する。100 g のアルミニウム顔料 (Stapa Metallux 2154, BET表面積 $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Eckart社製) と208 ml のイソプロパノールとを周囲温度でその拡散に加え、混合物を1時間攪拌する。その後、0.78 g のエチレンジアミンと、全ての塩が除去された51.4 g の水との溶液を加え、懸濁液を攪拌しながら80℃に加熱する。各々1時間の間隔をおいて、0.78 g のエチレンジアミンと51.4 g のイソプロパノールを2度も加える。混合物は全部で6時間加熱する。次いで、生成物を濾取し、真空キャビネット内で90℃で乾燥する。それにより金属的光沢の、激青色のアルミニウム顔料が得られる。

着色顔料：約19%

SiO₂：約15%

アルミニウム顔料：約65%

実施例 2

実施例1の手順を用い、20 g のC.I.顔料赤179を56.7 g の珪酸テトラエチルエステル、23.3 g のホワイトスピリットと11.4 g の湿潤・拡散添加剤 (Antiterra U 80、Byk-Chemie製) で粉碎する。100 g のアルミニウム顔料 (

Stapa Metallux 2154)と208 mlのイソプロパノールとを混合物に加える。周囲温度で0.5時間攪拌した後、28.3 gの珪酸テトラエチルエステルを加える。更に0.5時間後、0.78 g

のエチレンジアミンと、全ての塩が除去された51.4 gの水との溶液を加え、80℃に加熱する。1時間の間隔で、0.78 gのエチレンジアミンと51.4 gのイソプロパノールを2度も加える。6時間加熱後、混合物を濾取し、真空キャビネットにおいて90℃で乾燥する。得られた結果は、金属的光沢の暗赤色アルミニウム顔料である。

着色顔料：約15%

SiO₂：約17%

アルミニウム成分：約69%

実施例3

30 gのC.I.顔料青15:3を実施例1に応じて85 gのホワイトスピリットで粉碎する。100 gのアルミニウム顔料(Stapa Metallux 2154、Eckart製)と208 mlのイソプロパノールをそれに対し混合で加える。0.5時間後、85 gの珪酸テトラエチルエステルを加える。更に0.5時間後、全ての塩が除去された51.4 gの水中0.78 gのエチレンジアミンの溶液を加えた後に、80℃に加熱を行う。2時間後、0.78 gのエチレンジアミンと51.4 gのイソプロパノールを加える。6時間加熱後、混合物を濾取し、真空キャビネット内で90℃で乾燥させる。得られた結果は、青色の金属光沢アルミニウム顔料である。

着色顔料：約19%

SiO₂：約15%

アルミニウム成分：約65%

実施例4

40 gのC.I.顔料赤101を実施例1のように90 gのイソプロパノールで粉碎する。その後の手順は実施例3のそれに相当する。使われるアルミニウム顔料は出願人のSTAPA Metallux 8154である。得られた結果は、

金属的光沢の金色アルミニウム顔料である。

着色顔料：約24%

SiO₂：約14%

アルミニウム成分：約61%

実施例5～8

実施例5～8において、各着色顔料の拡散を実施例3に記述のように行う。着色も、表1に述べた金属酸エステルと表1に挙げた水成分で、実施例3に記述のように行う。

表 1

着色顔料 C. I. 金属酸エステル (各々 85g)	実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8	
	顔料赤 202	顔料赤 179	顔料赤 202	顔料赤 202	顔料赤 202	顔料赤 202	顔料赤 202	顔料赤 202
供給者 水量	ジルコニウムセ アトネート	硼酸トリエチ ルエステル	ジルコニウムセ アトネート	ジルコニウムセ アトネート	ジルコニウムセ アトネート	ジルコニウムセ アトネート	ジルコニウムセ アトネート	ジルコニウムセ アトネート
	アルドリツヒ 48	アルドリツヒ 32.4	アルドリツヒ 48	アルドリツヒ 32.4	アルドリツヒ 34.3	アルドリツヒ 34.3	アルドリツヒ 26.7	アルドリツヒ 26.7
着色アルミニ ウム顔料 組成:	金属的光沢の 赤紫	金属的光沢の 赤	金属的光沢の 赤紫	金属的光沢の 赤	金属的光沢の 赤紫	金属的光沢の 赤紫	金属的光沢の 赤紫	金属的光沢の 赤紫
	19.60%	16.20%	19.60%	16.20%	18.50%	18.50%	18.10%	18.10%
着色顔料	11.4% ZrO ₂	21.2% B ₂ O ₃	11.4% ZrO ₂	21.2% B ₂ O ₃	9.3% Al ₂ O ₃	9.3% Al ₂ O ₃	13.5% TiO ₂	13.5% TiO ₂
金属酸化物	69%	62.30%	69%	62.30%	71.20%	71.20%	67.40%	67.40%
アルミニウム								

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年11月26日

【補正内容】

特許請求の範囲

1. 金属酸化物層がアルミニウム基質に対して15～40重量%の着色顔料を含み、着色顔料が炭素、金属及び／又は金属酸化物の層の形状でないことを特徴とする、単一の金属酸化物層で被覆されたフレーク状アルミニウム基質からなる着色アルミニウム顔料。

2. 金属酸化物の量がアルミニウム基質に対して3～95重量%であることを特徴とする、請求項1による着色アルミニウム顔料。

3. 金属酸化物層の着色顔料の割合がアルミニウム基質に対して少なくとも20重量%から多くても40重量%であることを特徴とする、請求項1による着色アルミニウム顔料。

4. 着色顔料が有機着色顔料であることを特徴とする、請求項2又は3による着色アルミニウム顔料。

5.

a) 1つ又はそれ以上のタイプの着色顔料を従来の仕方で粉碎し、

b) 粉碎された材料をアルミニウム顔料及び1つ又はそれ以上の有機溶媒と混合し、

c) 1つ又はそれ以上の金属酸エステルを加え、

d) 金属酸エステルを完全に加水分解するのに化学量論的に必要な量の1～5倍の水を加え、

e) 反応終了後に、従来の仕方で揮発成分を混合物から除去し、

f) 得られた顔料を乾燥する

ことにより得ることができる、請求項1乃至4のいずれかによる着色アルミニウム顔料。

6. アルミニウム顔料は段階b)が行われる前に脱脂処理を受けないという手順で得ることができる、請求項5による着色アルミニウム顔料。

7. 段階 a) の着色顔料粉碎作業において金属酸エステルの全量の一部を加え、それから段階 b) ~ f) を行い、相応して少ない金属酸エステルを段階 c) で加えることにより得ることができる請求項 5 又は 6 による着色アルミニウム顔料。

8. 段階 a) において添加剤を加えて顔料拡散を良くするという手順により得る

ことができる、請求項 5 乃至 7 のいずれかによる着色アルミニウム顔料。

9. 15 ~ 40 g の着色顔料と全部で 0.1 ~ 0.8 モルの金属酸エステルを段階 b) のアルミニウム基質 100 g に対して用いることにより得ることができる、請求項 5 乃至 8 のうちの 1 つまたは複数によるアルミニウム顔料。

10. 金属酸エステルが、チタン、ジルコニウム、バナジウム、珪素、アルミニウム及び硼素の、アルキルアルコール、アリルアルコール、カルボン酸塩、カルボキシル残基又はアルキル残基又はアリル残基で置換されたアルキルアルコール又はカルボン酸塩、又は前記金属の混合濃縮金属酸エステルからなる群から選択されることにより得ることのできる、請求項 5 乃至 9 のうちの 1 つまたは複数によるアルミニウム顔料。

11. 金属酸エステルが、トリイソプロピルアルミネート、テトライソプロピルチタネート、テトライソブチルチタネート、高分子 n-ブチルチタネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラエチルオルトシリケート、トリエチルボレート、アルミニウムアセチルアセトネート、チタニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジイソブチルオレイルアセトアトチルアルミネート、ジイソプロピルオレイルアセトアセチルアセトネート又は混合した Al-Si

金属酸エステルからなる群から選択されることにより得ることのできる、請求項 5 乃至 10 のうちの 1 つまたは複数によるアルミニウム顔料。

12. 段階 d) で得られた反応混合物を、40℃から溶媒の沸点までの温度に加熱し、そして／又は塩基性触媒を加え、そして段階 e) 及び f) を行うことで

得ることのできる、請求項5乃至11のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料。

13. 乾燥を段階f)において200℃以下で行うことにより得ることのできる、請求項5乃至12のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料。

14. 乾燥を段階g)において100℃以下の真空中で行う、請求項5乃至13のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料。

15. 塗料又はラッカー、被覆、印刷インク、プラスチック材料及び化粧品における特殊効果顔料としての、請求項1乃至14のうちの1つ又はそれ以上によるアルミニウム顔料の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Appl. No. PCT/DE 96/00085
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09C1/64 C09D7/12 C09D5/10 C08K9/04 C08K9/02 C09D11/00 A61K7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A.2 071 156 (M. BAER) 16 February 1937 see page 1, right column, line 13 - line 32; claim 1	1
A	EP,A.0 266 247 (RHÔNE-POULENC CHIMIE) 4 May 1988 see claims 1,25,29	1,5
A	EP,A.0 328 906 (NIPPON OIL AND FATS) 23 August 1989 see page 3, line 34 - line 36; claim 1	5
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 March 1996		27.03.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 1 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/DE 96/00085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 8930 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-216528 & JP,A,01 153 761 (MITSUBISHI MOTOR) , 15 June 1989 see abstract ---</p>	1,4,15
A	<p>DATABASE WPI Week 8513 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-077466 & JP,A,60 029 402 (PENTEL) , 14 February 1985 see abstract ---</p>	1,4,15
A	<p>US,A,3 026 220 (D. M. SOWARDS) 20 March 1962 see the whole document ---</p>	1,2,5
A	<p>EP,A,0 571 836 (BASF) 1 December 1993 see claim 1; examples 1,2 ---</p>	1,2,15
A	<p>EP,A,0 580 022 (BASF) 26 January 1994 see claim 2 ---</p>	1
A	<p>US,A,3 067 052 (R. G. FRIESER) 4 December 1962 see claim 1 ---</p>	1
A	<p>US,A,5 261 955 (SADASHIV K. NADKARNI) 16 November 1993 see claim 1 ---</p>	1
A	<p>US,A,4 158 074 (TOSHIMITSU UCHIYAMA ET AL.) 12 June 1979 see claim 1 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/DE 96/00085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2071155	16-02-37	NONE	
EP-A-266247	04-05-88	FR-A- 2605011	15-04-88
		AU-B- 610836	30-05-91
		AU-B- 7949587	14-04-88
		DK-B- 169706	16-01-95
		JP-C- 1717917	14-12-92
		JP-B- 3029264	23-04-91
		JP-A- 63152671	25-06-88
		US-A- 5127952	07-07-92
EP-A-328906	23-08-89	JP-A- 2000669	05-01-90
		CA-A- 1336638	08-08-95
		DE-D- 68909634	11-11-93
		DE-T- 68909634	07-04-94
		US-A- 5091010	25-02-92
		US-A- 5213618	25-05-93
US-A-3026220	20-03-62	NONE	
EP-A-571835	01-12-93	DE-A- 4217511	02-12-93
		DE-D- 59301145	25-01-96
		JP-A- 6032994	08-02-94
		US-A- 5364467	15-11-94
EP-A-580022	26-01-94	DE-A- 4223384	20-01-94
		DE-D- 59301392	22-02-96
		JP-A- 6145555	24-05-94
		US-A- 5374306	20-12-94
US-A-3067052	04-12-62	NONE	
US-A-5261955	16-11-93	NONE	
US-A-4158074	12-06-79	JP-C- 926923	22-09-78
		JP-A- 51150532	24-12-76
		JP-B- 53004004	13-02-78
		AT-B- 346438	10-11-78
		CA-A- 1071510	12-02-80
		CH-A- 603816	31-08-78

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PCT/DE 96/00085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4158074		DE-A- 2627428	23-12-76
		GB-A- 1546426	23-05-79

フロントページの続き

(72)発明者 メバレーク、デニス
ドイツ連邦共和国 デーエー91257 ビ
ューヘンバッハ マルクトシュトラッセ
49

